

D2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-516472

(P2002-516472A)

(43) 公表日 平成14年6月4日 (2002.6.4)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/10
8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/10
8/02

テ-マ-ト* (参考)

5 H 0 2 6
P

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 12 頁)

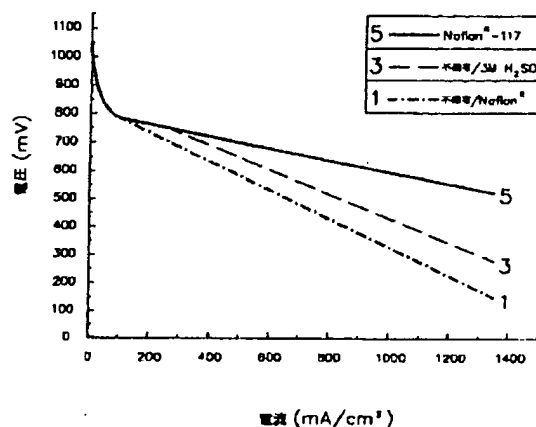
(21) 出願番号 特願2000-550170(P2000-550170)
(86) (22) 出願日 平成11年4月1日 (1999.4.1)
(85) 翻訳文提出日 平成12年11月17日 (2000.11.17)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 2 2 3 3
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 6 0 6 5 0
(87) 国際公開日 平成11年11月25日 (1999.11.25)
(31) 優先権主張番号 1 9 8 2 1 9 7 8 . 4
(32) 優先日 平成10年5月18日 (1998.5.18)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, B R, C A, C N, J P, K R, M X, U S, Z A

(71) 出願人 カール・フロイデンベルグ
ドイツ連邦共和国69469ヴァインハイム,
ヘーネルヴェーク2-4
(72) 発明者 ステイミング, ウルリッヒ
ドイツ連邦共和国デー-80798ミュンヘン,
ハッスシュトラッセ・72
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外2名)
Fターム(参考) 5H026 AA04 AA06 BB03 CX03 EE15
EE19 HH03 HH04 HH05 HH08

(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜電極ユニット

(57) 【要約】

燃料電池用の膜電極ユニット、すなわちアノードとカソードとこれらアノードとカソード間にあるプロトン伝導体とを持ち、そのアノードとカソードは場合によっては触媒で被覆されている膜電極ユニット。このプロトン伝導体は、飽和するまで電解質を含浸させたマイクロ繊維不織布によって形成され、その際この不織布は、+200℃までの温度でも、そしてまた酸化力又は還元力のある条件下でも電解質に対して化学的に不活性であり、この不織布の重量は20~200g/m²であり、この不織布の厚みは1mm未満であり、細孔容積は65~92%である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒により被覆可能なアノードと、触媒により被覆可能なカソードと、これらのアノードとカソード間にあるプロトン伝導体とを備える燃料電池用膜電極ユニットであって、

前記プロトン伝導体が、飽和するまで電解質を含浸させたマイクロ繊維不織布によって形成され、該マイクロ繊維不織布が、+200℃までの温度で、かつ酸化力及び還元力のある条件下で前記電解質に対して化学的に不活性であり、前記マイクロ繊維不織布が、重量20～200g/m²、厚み1mm未満、細孔容積65～92%であることを特徴とする燃料電池用膜電極ユニット。

【請求項2】 前記マイクロ繊維不織布の平均細孔半径が20nmから10μmであることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池用膜電極ユニット。

【請求項3】 前記マイクロ繊維不織布がペルフルオロ系イオノマーを充填されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の燃料電池用膜電極ユニット。

【請求項4】 前記ペルフルオロ系イオノマーが、スルホン化ペルフルオロビニルエーテル側鎖を備えるポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする、請求項3に記載の燃料電池用膜電極ユニット。

【請求項5】 前記マイクロ繊維不織布が、1～5モルの硫酸水溶液を含浸されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の燃料電池用膜電極ユニット。

【請求項6】 前記マイクロ繊維不織布が濃縮磷酸を含浸されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の燃料電池用膜電極ユニット。

【請求項7】 前記マイクロ繊維不織布が、磷酸ジルコニウム水和物又は磷酸二水素アンモニウム水和物を含浸されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の燃料電池用膜電極ユニット。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は燃料電池用膜電極ユニットに関する。より詳細には本発明は、アノード、カソード、これらのアノードとカソードの間にあるプロトン伝導体を備え、これらのアノード及びカソードが場合によって触媒でコーティングされている、燃料電池用膜電極ユニットに関する。

【0002】**【従来の技術】**

このような膜電極ユニットは公知である。この膜電極ユニットでは、化学的エネルギーから直接的な方法で電気エネルギーを得るために、燃料電池内では水素及び酸素を含む反応ガス又は流体成分の反応時に、イオン化過程と電氣的過程の分離が起こる。

【0003】

さまざまなタイプの燃料電池の存在と作用形態が、「Spektrum der Wissenschaft」（1995年7月）、92～96のK. D. KreuerとJ. Maierの論文に記載されている。

【0004】

これらの電極は非常に良好な電子伝導体（電気抵抗 $0.1\Omega\text{cm}^{-1}$ 前後）でなければならない。これは一電解質表面に関連して一触媒反応を必要とする。この電解質は、導電性はできるだけ低く、イオン伝導性は高いものでなければならない。この電解質は特に出発ガスをできるだけ透過させないものでなければならない。全ての物質は、相互間ならびに反応に関係するものに対して化学的に不活性でなければならない。すなわち、カソードにおける酸化力が強い条件下でも、アノードにおける還元力が強い条件下でも、望まれざる結合がそれらの間に生じてはならない。

【0005】

複数の単電池を接続して電池積層物とするためには、単電池に含まれる固形構成部分に十分な機械的耐荷力を与えなければならない。さらには電池構成部分の材料や工程の費用、寿命及び環境共存性も重要である。

【0006】

運転温度が80～90℃である場合、プロトン伝導性ポリマー膜が燃料電池で価値を認められている。この膜は、分子及びプロトンに自由な運動性をあたえるという液体としての性質と、形状が安定しているという固体としての性質を併せ持つ。この要件は、スルホン化ペルフルオロビニルエーテル側鎖を備えるポリテトラフルオロエチレンをベースとしたペルフルオロ系イオノマー膜によってほぼ理想的に満たされる。この材料は疎水部分と親水部分からなり、両部分は水が存在すると分離し、その際ゲル状ではあるが形状の安定した膜を形成する。このポリマーの疎水性主鎖は、酸化と還元に対して非常に安定しており、膨潤状態でも膜に形状の安定した骨格をあたえる。水中で膨潤した親水性の、液体類似の、スルホン酸を含む側鎖によって、非常に良好なプロトン伝導性が達成される。数ナノメートルという大きさの細孔は水分子数個の大きさに相当する。水が存在することにより、経路や細孔内での高度のプロトン運動性がもたらされる。

【0007】

この陽イオン交換装置の不利な点は、すでに引用した文献箇所に記載されているように価格が高いことであって、これは製造手順に手間がかかることによる。さらにその廃棄処理又はリサイクルも環境上の問題を生じる。

【0008】

燃料電池の動作中に、このような膜は乾燥する傾向がある。特に燃焼用酸素が空気流によって電池に供給される場合そうであるが、水分子をアノードからカソードに運ぶというプロトンの流れの特性もその理由である。

【0009】

公知のフィルム又はそのスルホン酸基の熱に対する安定性の上限は、90～100℃である。それよりも高い温度では形態構造が崩壊を始める。

【0010】

したがってこの公知のペルフルオロ系イオノマー膜は、独立したフォイルとして、より高い動作温度における用途を閉ざされており、したがって下記の使用には適さない：

a) 改質されたメタノールから得た水素を温度130℃以上で燃料として使用する

こと（この方法は、「Spektrum der Wissenschaft」（1995年7月）97～104のU. Benzらの論文に記載されている）。

b) 温度130℃以上で、典型的には150～200℃で、アノードでメタノールを直接酸化するために使用すること。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ペルフルオロ系イオノマー膜の上記の有利な特性に下記の特性を加えるような、燃料電池用膜電極ユニットを製造することである。

1. 従来の技術のポリマー膜よりも製造コストを軽減すること。
2. 廃棄処理の際の汚染物質を削減すること。
3. 触媒毒の作用を軽減して、改質されたメタノールを燃料として水素に適用し、装置内部でメタノールを改質又は直接酸化するため、200℃までの温度安定性を得ること。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明請求項1の諸特徴による上位概念にしたがった膜電極ユニットによって解決される。有利な実施形態を下位請求項に記載した。

【0013】

本発明が意図するのは、飽和するまで電解質を含浸したマイクロ繊維不織布によってプロトン伝導体を形成することである。この不織布は、温度+200℃まで、そしてまた酸化力及び還元力のある条件下でも、電解質に対して化学的に不活性であり、不織布の重量は20～200g/m²であり、不織布の厚みは最大1mmであり、細孔容積は65～92%である。

【0014】

マイクロ繊維不織布の平均細孔半径は20nmから10μmとする。

【0015】

本発明の対象物の場合、マイクロ繊維不織布の不織布骨格が膜の機械的安定性を確保しているので、この機械的安定性を電解質がもたらす必要はない。これにより膜の材料コストは、例えばペルフルオロ系イオノマーのこれに相当する寸法

の独立した膜を製造する費用と比較して、最大90%削減することができる。

【0016】

このマイクロ繊維不織布は、ペルフルオロ系イオノマーで満たされたものとする
ことができる。このペルフルオロ系イオノマーは、スルホン化ペルフルオロビ
ニルエチレン側鎖を備えるポリテトラフルオロエチレンとすることができる。そ
れに代わる方法としては、このマイクロ繊維不織布に1～5モルの硫酸水溶液又
は濃縮燐酸を含浸させることが考えられる。その他燐酸ジルコニウム水和物及び
燐酸二水素アンモニウム水和物を使用することもできる。

【0017】

本発明は燃料電池の出力（イオン伝導性）の点で、ペルフルオロ系イオノマー
からなる純粋なポリマー膜と同等であり、しかも従来の高価な材料を使用する必
要がないことを、下記の例で明らかにしよう。

【0018】

【発明の実施の形態】

各例とも基礎材料は共通であって、下記の通りである。

【0019】

・不織布材料：断面が四角形（幅6～13 μ m、高さ1.7～2.4 μ m）であるポリス
ルホン繊維。

【0020】

・ポリスルホン材料の機械的特性：

溶融範囲：343～399℃

引張強さ：70 Mpa

破断伸び：50～100%

ヤング率：2.4Gpa

負荷1.8MPa時の曲げ温度：174℃。

【0021】

・繊維の製造：ポリスルホンの塩化メチレン溶液を静電場で繊維化する。例え
ばそのためにDE-0S2620399に記載の装置を使用することができる。繊維は線形に
連続して動く繊維キャリアーに集められる。

【0022】

・不織布の特性：

重量：150g/m²

厚み（圧縮時）：0.05mm

厚み（電解質を含浸時）：0.18mm

非圧縮状態の平均細孔半径：8 μ m

圧縮状態の平均細孔半径：4 μ m

細孔容積：83%。

【0023】

本発明の膜の温度安定性は、それと異なる他の理由がない限り、主として不織布材料によって決定され、そのため温度安定性が失われるのは、純粋な繊維材料ポリスルホンの場合約174℃になってからである。不織布中で繊維が相互に機械的に結合しているため、さらに機械的安定性も温度250℃まで高められる。これにより燃料電池の高温動作が可能になり、そのためアノード触媒毒発生は明らかに少なくなる。

【0024】

例1

直径16mmのガラス濾過器内で、DuPont社市販のペルフルオロ系イオノマーである液体Nafionを、マイクロ繊維不織布に被覆する。わずかな負圧をかけてこの液相物を不織布の細孔構造に吸引する。溶剤を分離するため、こうして含浸させた膜を乾燥棚内で60℃で処理する。その後は再処理まで蒸留水水中で保管可能である。

【0025】

例2～4

上記マイクロ繊維不織布に例1と同様に、三つの異なるモル数の硫酸水溶液を含浸させる。その際粘性を減じるために硫酸を約70℃まで加熱する。異常を生じることなく、70℃まで加熱した酸の中で不織布を数分間煮沸することができる。

【0026】

こうして得られた膜の保管は、同じ含浸媒質中で行うのが合目的である。

【0027】

このようにして準備された膜に対し、1979年5月付けのDIN53779に記載の方法にしたがって比導電率を求めた。結果は下表の通りである。

【0028】

【表1】

例	測定温度 (℃)	比導電率 (S/cm)
1	23	0.016
2 1MH ₂ SO ₄	18	0.031
3 3MH ₂ SO ₄	18	0.041
4 5MH ₂ SO ₄	18	0.080
5 (比較例)	25	0.070

【0029】

表中の例5は、従来技術によるポリマー膜に対して同じ測定を行った場合の比較例であって、ペルフルオロ系イオノマー (Nafion-117、Dupont社) からなり、厚み125 μ mで、他の支持を必要とせずに自己支持できるポリマー膜を用いた。

【0030】

比導電率S/cmの数値は次のことを示す。すなわち純粋なNafionに比べるとコストが非常に有利で、構造がより単純であり、機械的にも安定性がある本発明の膜によって、従来技術に相当する出力を持つ燃料電池を動作可能であるということである。温度100℃以上の場合に採用するときは、濃縮磷酸をイオン伝導体として使用できる。

【0031】

例えば厚み125 μ mの膨潤Nafion膜と比較すると、例1～4に使用された電解質を含浸した不織布は2倍の厚みがある。

【0032】

電圧と電流の積から得られる燃料電池の出力は、酸濃度を高くすること、すなわち比導電率S/cmを高くすることによってだけでなく、より薄い不織布を使用し

で拡散障害を少なくすることによっても得られる。

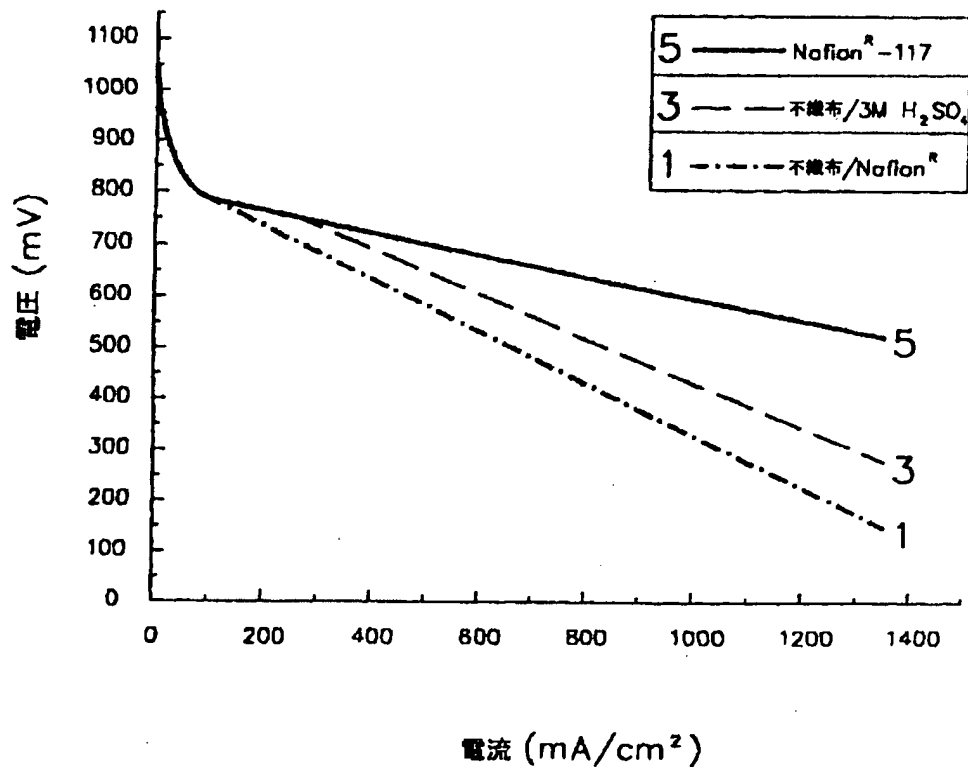
【0033】

例として、例1、3、5に対応するそれぞれの室温における電流／電圧曲線を図1に示す。従来技術（例5）と比較すると、これに匹敵する特性曲線が本発明による膜によって得られることがわかる。酸濃度が高くなれば、又は不織布材料が薄くなれば、電池出力が高くなるという上記の効果は、この図においては各曲線を縦軸の座標の正の方向に移動させることによって得られる。

【0034】

不織布に高い温度安定性があるため、100℃以上の温度に応用するとき、電解質として濃縮磷酸をも使用できる。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 99/02233	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/10 H01M8/02	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8813 Derwent Publications Ltd., London, 6B; Class A18, AN 88-087250 XP002113869 & JP 63 037134 A (TOKUYAMA SODA KK), 17 February 1988 (1988-02-17) abstract --- A WO 97 05191 A (HOECHST AG ;HELMER METZMANN FREDDY (DE); SCHLEICHER ANDREAS (DE);) 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1,14,17 --- A DE 24 16 520 A (MINNESOTA MINING & MFG) 24 October 1974 (1974-10-24) page 5, paragraph 2; claim 1; figure --- -/--
1-4	
1	
1,6	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 31 August 1999	Date of mailing of the international search report 09/09/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstein 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl. Fax: (+31-70) 340-3015	Authorized officer Andrews, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/02233

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 672 438 A (BANERJEE SHOIBAL ET AL) 30 September 1997 (1997-09-30) column 6, line 57 - column 7, line 31; figure 3; table 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/02233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63037134 A	17-02-1988	JP 1763295 C	28-05-1993
		JP 4058822 B	18-09-1992
WO 9705191 A	13-02-1997	DE 19527435 A	30-01-1997
		DE 19548425 A	26-06-1997
		CA 2227835 A	13-02-1997
		EP 0840760 A	13-05-1998
DE 2416520 A	24-10-1974	CA 1002588 A	28-12-1976
		GB 1435420 A	12-05-1976
		JP 49129840 A	12-12-1974
		US 4007058 A	08-02-1977
US 5672438 A	30-09-1997	CA 2233972 A	17-04-1997
		WO 9714189 A	17-04-1997

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An anode which can be covered with a catalyst, and a cathode which can be covered with a catalyst, It is a membrane electrode unit for fuel cells provided with these anodes and a proton conductor between cathodes, Said proton conductor is formed with a micro fiber nonwoven fabric which made an electrolyte impregnate until it is saturated, and this micro fiber nonwoven fabric at temperature up to +200 **. And a membrane electrode unit for fuel cells, wherein it is inertness chemically to said electrolyte under conditions with oxidizing power and reducing power and said micro fiber nonwoven fabrics are weight of 20-200g / m², less than 1 mm in thickness, and 65 to 92% of pore volume.

[Claim 2]The membrane electrode unit for fuel cells according to claim 1 in which an average pore radius of said micro fiber nonwoven fabric is characterized by being 10 micrometers from 20 nm.

[Claim 3]The membrane electrode unit for fuel cells according to claim 1 or 2, wherein said micro fiber nonwoven fabric is filled up with a perfluoro- ionomer.

[Claim 4]The membrane electrode unit for fuel cells according to claim 3, wherein said perfluoro- ionomer is polytetrafluoroethylene provided with a sulfonation perfluoro-vinyl ether side chain.

[Claim 5]The membrane electrode unit for fuel cells according to claim 1 or 2 in which said micro fiber nonwoven fabric is characterized by impregnating 1-5-mol sulfuric acid solution.

[Claim 6]The membrane electrode unit for fuel cells according to claim 1 or 2 in which said micro fiber nonwoven fabric is characterized by impregnating concentration phosphoric acid.

[Claim 7]The membrane electrode unit for fuel cells according to claim 1 or 2 in which said micro fiber nonwoven fabric is characterized by impregnating a zirconium phosphate hydrate or an ammonium-dihydrogen-phosphate hydrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the membrane electrode unit for fuel cells. This invention relates to the membrane electrode unit for fuel cells which is provided with the proton conductor between an anode, cathodes, and these anodes and cathodes and in which these anodes and cathodes are coated with the catalyst by the case more at details.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Such a membrane electrode unit is publicly known. In this membrane electrode unit, in order to obtain electrical energy from a chemical energy by a direct method, within a fuel cell, separation of an ionization process and an electric process takes place to the reaction time of the reactant gas containing hydrogen and oxygen or a fluid composition.

[0003]

Various existence of a fuel cell and operation forms of the type are described in the paper of "Spektrum der Wissenschaft" (July, 1995), and KD.Kreuer and J.Maier of 92-96.

[0004]

These electrodes must be very good electronic conductors (before or after electrical resistance cm^{-1} of 0.1ohm). This needs - catalytic reaction in relation to - electrolyte surface. The conductivity of this electrolyte must be as much as possible low, and ion conductivity must be high. This electrolyte in particular must not make starting gas have to penetrate as much as possible. All the substances must be inertness chemically to the thing related to mutual and a reaction. That is, combination which is not desired must not arise among them under the conditions that the reducing power in an anode is strong, under the condition that the oxidizing power in a cathode is strong.

[0005]

In order to connect two or more cells and to consider it as cell laminated material, sufficient mechanical loading capacity for the solid component part contained in a cell must be given. The material of a battery construction portion, the expense of a process, a life, and environmental compatibility are also still more important.

[0006]

When an operating temperature is 80-90 **, the proton conductive polymer film is accepted in value with the fuel cell. This film has the character as a liquid of giving free motility to a molecule and a proton, and the character as a solid that form is stable. This requirement is satisfied almost ideally by the perfluoro- ionomer membrane which used polytetrafluoroethylene provided with a sulfonation perfluoro-vinyl ether side chain as the base. This material consists of a canal portion and a hydrophilic portion, and it will dissociate, if water exists, and although both portions are gels in that case, they form the film where form was stabilized. The hydrophobic main chain of this polymer is dramatically stable to oxidation and reduction.

The skeleton where form was stabilized is given to a film also by a swollen state.

Very good proton conductivity is attained by the side chain containing the sulfonic acid of liquid

resemblance of the hydrophilic nature which swelled underwater. The fine pores of the size of several nanometers are equivalent to the size of a water molecule some. When water exists, the advanced proton motility within a coarse or fine pores is brought about.

[0007]

The disadvantageous point of this cation-exchange equipment is that a price is high as indicated in the already quoted document part, and it is because this requires time and effort for a manufacture procedure. The problem that the disposal treatment or recycling is also still more environmental is produced.

[0008]

It is tended to dry such a film working [a fuel cell]. When especially oxygen for combustion is supplied to a cell by airstream, that is right, but the characteristic of the flow of the proton of carrying a water molecule to a cathode from an anode is also the Reason.

[0009]

The maximum of the stability to the heat of a publicly known film or its sulfonic group is 90-100 **. At a temperature higher than it, form structure begins collapse.

[0010]

Therefore, this publicly known perfluoro- ionomer membrane is having the use at a higher operating temperature shut as independent foil.

therefore, it is not suitable for the following use -- using as fuel the hydrogen obtained from the methanol which was carried out as for a refining at the temperature of not less than 130 ** (this gentleman method) "Spektrum der Wissenschaft" (July, 1995) It describes in the paper of U.Benz and others of 97-104.

b) At the temperature of not less than 130 **, be 150-200 ** typically, and use it in order to carry out direct oxidation of the methanol with an anode.

[0011]

[Problem to be solved by the invention]

SUBJECT of this invention is manufacturing a membrane electrode unit for fuel cells which applies the following characteristic to the above-mentioned advantageous characteristic of perfluoro- ionomer membrane.

1. Reduce a manufacturing cost rather than the polymer membrane of a Prior art.
2. Reduce the pollutants in the case of disposal treatment.
3. Reduce an operation of catalyst poison, apply to hydrogen by using as fuel the methanol by which refining was carried out, and inside equipment, refining or in order to carry out direct oxidation, acquire the temperature stability up to 200 ** for methanol.

[0012]

[Means for solving problem]

An aforementioned problem is solved with the membrane electrode unit according to the dominant conception by many features of this invention Claim 1. The advantageous embodiment was indicated to the low rank claim.

[0013]

This invention's meaning is forming a proton conductor with the micro fiber nonwoven fabric which impregnated the electrolyte until it is saturated. This nonwoven fabric is inertness chemically to an electrolyte also under the conditions which have oxidizing power and reducing power to the temperature of +200 ** again, the weight of a nonwoven fabric is 20-200g / m², the thickness of a nonwoven fabric is a maximum of 1 mm, and pore volume is 65 to 92%.

[0014]

The average pore radius of a micro fiber nonwoven fabric may be 10 micrometers from 20 nm.

[0015]

Since a nonwoven fabric skeleton of a micro fiber nonwoven fabric has secured membranous mechanical stability in the case of a subject of this invention, an electrolyte does not need to bring about this mechanical stability. Thereby, membranous material cost is reducible a maximum of 90% as compared with expense which manufactures a film which a size which is equivalent to

this of a perfluoro- ionomer, for example became independent of.

[0016]

This micro fiber nonwoven fabric should be filled with a perfluoro- ionomer. This perfluoro- ionomer can be made into polytetrafluoroethylene provided with a sulfonation perfluoro-vinylethylene side chain. As a method of replacing with it, it can consider making this micro fiber nonwoven fabric impregnate 1-5-mol sulfuric acid solution or concentration phosphoric acid. In addition, a zirconium phosphate hydrate and an ammonium-dihydrogen-phosphate hydrate can also be used.

[0017]

This invention is equivalent to pure polymer membrane which is a point of an output (ion conductivity) of a fuel cell, and consists of a perfluoro- ionomer, and I will show clearly that it moreover is not necessary to use the expensive conventional material in the following example.

[0018]

[Mode for carrying out the invention]

Each example is common and the base material is as follows.

[0019]

- A charge of a nonwoven fabric material : a polysulfone fiber whose section is a quadrangle (6-13 micrometers in width, and 1.7-2.4 micrometers in height).

[0020]

- mechanical property of polysulfone material: melting range: -- 343-399 ** tensile strength: -- 70 Mpa elongation-after-fracture: -- 50-100% Young's modulus: -- bending temperature [at the time of 2.4Gpa load 1.8MPa]: -- 174 **.

[0021]

- Manufacture of fiber : fibrose a methylene chloride solution of polysulfone in an electrostatic field. For example, therefore, equipment of a description can be used for DE-OS2620399. Fiber is brought together in a fiber carrier which continues and moves to linearity.

[0022]

- characteristic of a nonwoven fabric: weight: -- 150g / m² thickness (at time of compression): - 0.05-mm thickness (at time [An electrolyte] of impregnation): -- average pore-radius [of a 0.18 mm incompressible state]: -- average pore-radius [of an 8 micrometer compression state]: -- 4-micrometer pore volume: -- 83%.

[0023]

It is after it will be about 174 ** that a charge of a nonwoven fabric material is mainly determined, therefore temperature stability is lost unless the temperature stability of a film of this invention has other different Reasons from it in the case of pure textile-materials polysulfone. Since fiber has joined mutually together mechanically in a nonwoven fabric, mechanical stability is also further improved to temperature of 250 **. High temperature operation of a fuel cell becomes possible by this, therefore anode catalyst poison generating decreases clearly.

[0024]

example 1 Cover the liquid Nafion which is a perfluoro- ionomer of DuPont marketing to a micro fiber nonwoven fabric within a sintered-glass filter 16 mm in diameter. This liquid phase thing is attracted to the pore structure of a nonwoven fabric, applying slight negative pressure. In order to separate a solvent, the film made to impregnate in this way is processed at 60 ** within a drying rack. It can be kept by distilled water underwater to reprocessing after that.

[0025]

Example 2-4 The above-mentioned micro fiber nonwoven fabric is made to impregnate the sulfuric acid solution of the three different numbers of mols like Example 1. In order to reduce viscosity in that case, sulfuric acid is heated to about 70 **. A nonwoven fabric can be boiled for several minutes in the acid heated to 70 **, without producing abnormalities.

[0026]

In this way, as for storage of the obtained film, it is appropriate to carry out in the same impregnation medium.

[0027]

Thus, DIN53779 of attachment was asked for specific conductivity in accordance with the method of a description from the prepared film in May, 1979. The result is as follows.

[0028]

[Table 1]

例	測定温度 (℃)	比導電率 (S/cm)
1	23	0.016
2 1 MH ₂ SO ₄	18	0.031
3 3MH ₂ SO ₄	18	0.041
4 5MH ₂ SO ₄	18	0.080
5 (比較例)	25	0.070

[0029]

It is a comparative example at the time of performing the same measurement to the polymer membrane by conventional technology, and Example 5 in front consisted of a perfluoro-ionomer (Nafion-117 and Dupont), it is 125 micrometers in thickness and the polymer membrane which can carry out self-support without needing other support was used for it.

[0030]

The numerical value of specific conductivity S/cm shows the following thing. That is, compared with pure Nafion, cost is dramatically advantageous, and structure is simpler, and I hear that the fuel cell which has an output equivalent to conventional technology by the film of this invention which is mechanically stable can be operated, and it is. When adopting in the case of not less than 100 ** temperature, concentration phosphoric acid can be used as an ion conductor.

[0031]

For example, the nonwoven fabric which impregnated the electrolyte used for Examples 1-4 as compared with the 125-micrometer-thick swelling Nafion film has twice as many thickness as this.

[0032]

Voltage and the output of the fuel cell obtained from the product of current are obtained also by lessening a diffusion disturbance using a thinner nonwoven fabric making acid concentration high, i.e., by making specific conductivity S/cm high.

[0033]

As an example, the current / voltage curve in each room temperature corresponding to Examples 1, 3, and 5 are shown in drawing 1. It turns out that the characteristic curve which is equal to this as compared with conventional technology (Example 5) is acquired by the film by this invention. If acid concentration becomes high, or if the charge of a nonwoven fabric material becomes thin, the above-mentioned effect that a cell output becomes high will be acquired by moving each curve to the positive direction of the coordinates of a vertical axis in this figure.

[0034]

Since a nonwoven fabric has high temperature stability, when applying to the temperature of not less than 100 **, concentration phosphoric acid can also be used as an electrolyte.

[Translation done.]

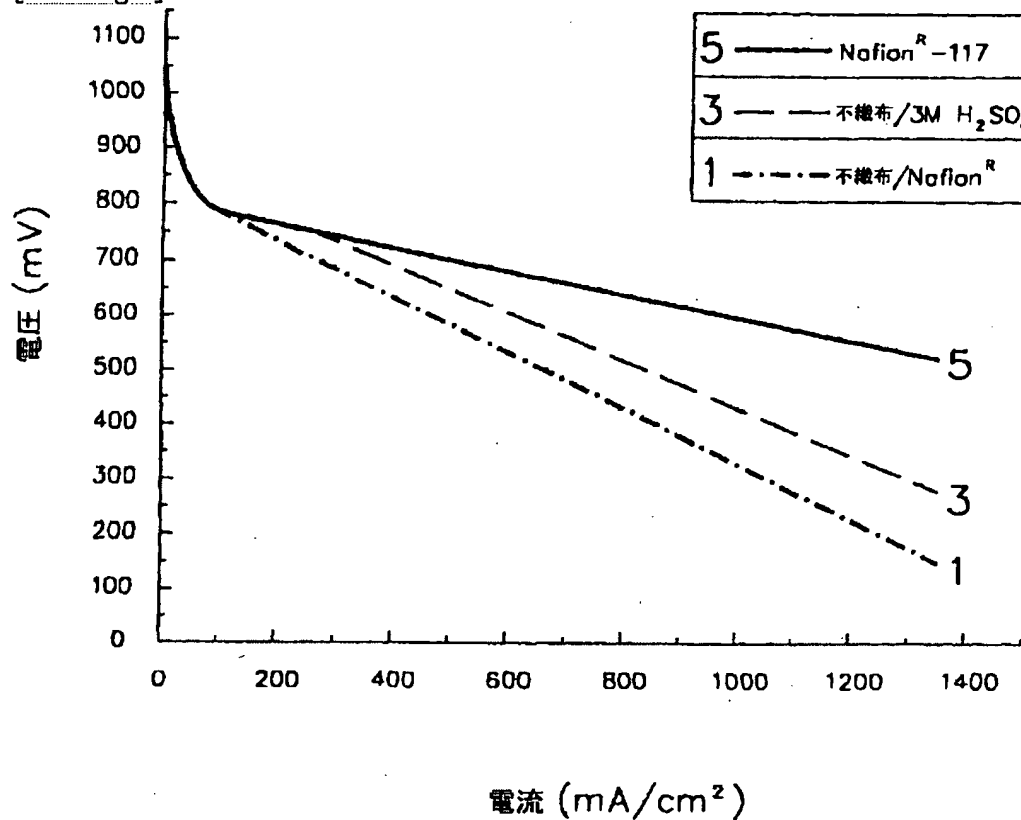
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]